MANUFACTURE OF DIARYLCARBONATE AFTER FORMING ALKYLARYLCARBONATE INTERMEDIATE UNDER PRESENCE OF MOLECULAR SIEVE

Publication number: JP58185536

Publication date: 1983-10-29

Inventor:

JIYON EDOWAADO HOORUGUREN

Applicant:

GEN ELECTRIC

Classification:

-international:

801J25/00; 801J31/00; C07861/00; C07C68/06; C07C69/96; 801J25/00; 801J31/00; C07B61/00; C07C68/00; C07C69/00; (IPC1-7): 801J29/06; 801J31/02; 801J31/12; C07C68/06;

C07C69/96

· european:

C07C68/06; C07C69/96 Application number: JP19830040839 19830314

Priority number(s): US19820358493 19820315

Also published as:



US4410464 (A1) DE3308921 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP58185536

Abstract of corresponding document: US4410464

Diphenyl carbonates are prepared by the reaction of chenol and a dialkyl carbonate in the presence of an effective amount of a suitable catalyst and a molecular sleve. The alkyl aryl carbonate produced in the first step of the reaction can be converted to the diaryl parbonate by further reaction with phenot, in the absence of molecular sleves.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(B) 日本国特許庁 (JP)

の特許出願公開

②公開特許公報(A)

昭58-185536

Mint, Cl.	識別記号	庁内整理番号	移公開	昭和58	年(19	63)10)月:	29 H
C 07 C 68/06		7055—4H						
69/96		7055—4H	発明の)数 1				
// B 01 J 29/00		7059-4G	審查部	水 未	濟求			
31/02		7059—4 G						
31/12		70 59 4 G				(38)	6	蹇)

砂キレキュラーシーブの存在下でアルキルアリールカーボネート中間体を形成してからジアリールカーボネートを製造する方法

204\$ **X**\$ \$458-40839

②出 類 昭58(1983) 3 月 14日

優先権主張 @1982年3月15日登米国(US)

@358493

参発 明 者 ジョン・エドワード・ホールグ レン アメリカ合衆国ニューヨーク州 スコチア・ワゴン、フィール・ レーン12番

の出願人 ゼネラル・エレクトリンク・カンパニイ アメリカ合衆圏12305ニューヨーク州スケネクタディ・リバーロード1番

強代 理 人 弁理士 生沼徳二

朔 郷 ※

7 発射の名称

モレキュラーシーブの存在下でアルキルア リールカーホネート中間体を形成してから ジアリールカーボネートを製造する方法

2 特許油次の職用

A 有効量の調益な整線と、凝塵アルカノ 一ルノ運輸部につき約まー20 麻黄期の、ダネ及 ひま着から収る群より選択されたモレキュラーシーブの存在下で、女

からかし、 (求申年はアルキル、アルコキレ、アリール及び アリールオキシ磁から扱る難より選択され、れば ローテの複数、当はメチル又はエチルである。) の従づて、ジアルキルカーボネートをフェノール と反応させるたと、及び

33. 30

(宋中R、五及び R 红南蓝の画り。)

に 定い、A 最終で製造されたアリールアルキルカ ーボネートを特別機器の存在下高級において、さ らにフェノールと反応させてジアリールカーボネ ートを製造すること、

から飲るログリールカーボネートの製造方法。

2 民がメチルで立がりである特許額束の範囲 無ノ膜に記載の方法。

3 ジアルギルカーギネートとフェノールとの 個の区形が激器から2000での機で行なわれる特許 超水均衡加勒/摄区积极的为证。

ダージアルキルカーボネートとフェノールとの 反応化がいて用いる圧力が大気圧から300 paig である特許額次の範囲第1度に記載の方法。

4 用いる無線がテタン級エステルである物料 額法の額銀路/環に記載の方法。

る。 別いる無線がスプ激級である特許請求の範 選集と項に記載の方法。

2 用いる複数がチタン盤エステルとスス無数 の気む物である特許額束の範囲第1項に配載の方 級。

者 モレキュラーシーブが火丸、1人及びその 強なから成る群より選択される特許請求の翻出第 / 環状組織の方法。

3 京朝の詳細な説明

発明の背景

等狂、ポリカーボネート製造のための多くの 方法が利用でき、そのいくつかは工業的に用いられている。 一般に工業的方法はおスケンの使用 を含むが、要性があるためネスケンの使用は遅け

リールがの前級シアリールガーボネートはフェノールから対抗されるが、その発制によるその他の に効物は、本発機に用いられるシアルギルカーボ ネートではなく、一般比談来及び機器である。 その発明においてジアルギルカーボネートは用間 化減物として用いられるが、それは本発明のよう にフェノールと対反的されない。

発明の要約

本充物に成い、フェノー共文は観察フェノール(以後フェノールという)及ひジアルキルカーボネートから、ジアリールなび観練ジアリールカーボネートと動作する)の製造方法を影響する。 反応は適当な触縁とをレギュラーシーフの存在下で行なわれる。 この機切の反応から得られる生成物はアルキルアリールカーボネートである。 ジアリールカーボネートである。 ジアリールカーボネートである。 ジアリールカーボネートである。 ジアリールカーボネートである。 ジアリールカーボスートを終く放験で使つたフェーノールとさらに反応させることを含む。

年発明によると、シアリールカーボネートは

る方がまい。

このボリカーボネート樹脂の様に質ましい数 億万級は、ジアリール又は驚慢ジアリールカーボ ネートの使用を含む。 しかしながら、このジア リールカーボネートの製造には数多くの方成が必 載されてきたか、知るかぎりでは経済的に有利な ものはない。 必要とする触線の最、触媒の機類、 反応時期及び運復又は触媒の再利用不可能の理由 で、これらの方法は経済的でないことが多い。

関連出版についての表示

この発明によつて使用する主な反応物ロシアルキルカーボネートである。 このジアルキルカーボネートである。 このジアルキルカーボネートを製造する特に選ましい一方法は、「メタノールのカルボニル化」という名称の tialigron 及び Lucas の保護中の未満特許出版(El) -/2088)に影響され、かつ請求されている。

本出版はまた、「ジアリール及び機械ジアリールカーボネートの製造方法」という名称の
Boton 等の英級中の米国特許出版(ED-/2/87)
とも関連する。 その発明の方法によると、ジア

正味、武田の反応により製造される。

(※中島はハロゲン、アルキル、アルコキシ、ア リール及びアリールオキン巻から成る群より選択 され、ロはローミの繁散、単位に、、2のアルキル 巻で、例えばメデル、エデルである。) 好きしくは、本発明による反応は次のように立定 勝で行なわれる。

$$\sum_{\mathbf{R_n}} \mathbf{G} = \mathbf{G} - \mathbf{G} \cdot \mathbf{Q} + \mathbf{B}'(\mathbf{M}), \quad (8)$$

(无用书、图表标点结的影的题》)

エステル交換器の反応は、広く工業的を利用される反応であり、例えばポリエステル樹脂やワイヤエナメルの製造に用いられるが、との壁の反応は可能的であり、蒸業によって生理物の一つを認定することにより反応が発了する。 健果技術のこのような反応のほとんどにおいて、平衡定数は特殊人であるか。式印の反応に対してとの平衡定数は適当でなく、反応は非常に完了させにくい。例えば115minsに 等の素価特許鏡×/が2フ26号にみられるような先行技術では、式印の反応に似た反応が影響されているが、これらの反応に似た反応が影響されているが、これらの反応はモレ

非常に破水を孔値をもつ。 ユニオンカーバイド 社はこのようなモレキュラーシーブの主要な要素 施技の一つである。 もしキュラーシープの社器 対ある範囲内で変化しかるが、本発明者は、利益 がダネかかんであると自殺も効果があることを見 出した。 アタ ぎというより大きい孔径は、諸 水の発用の方法においてある程度効果をもつが、 メチルフェニルカーボネートとフェノールを探访 大七を結果、アニソールのようなエーデル化合物 が飛網屋生成する傾向もある。 ここに記載した 極限のみを用いモレキュラーシップを省いた場合 は、始むジアリールカーボネートの収量はかなり 最も、 送つて最適の結果を得るには、 素外にもこ の強のモレギュラーシープと前記触機が同時に存 在すると衝撃生態物の収量を大きく増すことを見 出した。 一般は、従来技術でも知られるように。 モレキュラーシーアを使用動に約725℃~ 250℃ の組織に鍛造のような不満独攀端製中で加熱する ととはよわて活性化するととが異ましい。

前に示した様々の問題を解析するためにモレ

キュラーシーブなしで行なわれ、ほつて工程及び 収録の点からは反応を非常に衝撃にしている。 例えば式())によつてモレキュラーシーブなしで、 フェノールとジメテルカーボネートからシフェニ ルカーボネートが製造される場合、メタノール・ ジメテルカーボネート共発混合物が生成し、これ は反応混合物からの留出分離が非常に困寒であり、 高低な装置を必要とする。

本発明の災害で除いられるモレキュラーシーフ及びこの使用法は米國特許第39%が760号、第4033858号、第4034239号、第3373002号及び第3529053号 により終しく開示されている。 これらのシーブは一般に結晶性の含水シリカーアルミナであり、主創会のSiO₂ と少額合の酸化アルミニウムAi₂O₂から主に構成されている。 モレキュラーシーブのさらに構しい例は、John Wileyiを Stees 発行のD. W. Breck 著"ゼオライトモレキュラーシーブ・整備、化学及び使用法"(19%7)に配繳されている。 これらのシーフは、その製造方法によつて

キュラーシーブを用いるのが非常に有効であると とが明らかである。 大気圧から300 pmg まで の圧で影晶(約20 ℃)から2000に保たれた後 市保合物からメタノールが除去され、それによつ て式例によるアルキルアリールカーボネーをへの 変機が増大する。 シープの吸激率及び能力は圧 力に無関係であり、除去を有効にするため。メタ ノールを高速度で必要とせず高温高圧下で反応を 行なわせてよい。 きらにジアルキルカーボネー トとの共物混合物としてではなく、実質的に網終 カメタノールがモレキュラーシーブから制取できる。

本変勢の実施で無線として用いるチタン酸エ ステルには例えば一般式

Ti (02) 12

(武中2はメチル、エチル、プロピル、ブデル、 ヘキシル、ウェニル、トリル等の一類後化水素で 2,6,

のアルキル及びアリール差のデタン酸エステルが ある。 對ましいのは、犬

TI (DAL).

(ボ中Ar は主要のフェエル、とせん、キシリル 等の芳春後載である。)

ルアリール型のチタン解エステルである。 そのようなテクン酸エステルには倒えばテタン酸テトラ・インプロピル。チタン酸テトラフェニル、チタン酸テトラオクチル。チタン酸テトラキス(2・エテル・ハキシル)、チタン酸テトラエテル。チタン酸テトラークシシル、チタン酸テトラブチル等があげられる。

使用できるスズ塩には、例えばシブチルスズ ジアセテート、シブチルスズオキシド、ジオクキ ルスズオキシド、ジペキシルスズジメトキシド。 ジブチルスズジブトキシド、ジブチルスズジクロ ライド、ジオクチルスズジフェノキシド、ジブチ ルスズジラウレート等があげられる。 反応物、 郷町ジアルキルカーボネートとフェノールに掛け

文句ののような新規報券にデされている。 Mather 特の数2//4762号。 Penton の数3222 740日。Pettolli 等の数354646号号。Ciamaltri の数3932043号。244 Ciamis 等の第4/3/52/ り。

本条明による方金の第一液像は実10で果されるが、減したチラン酸エステル义はスス(又はその無お物)燃料及びモレキュラーシーブの存在下。 すが くたな から 300 guil の 長 4 単版から2000での展現とおいて行なわれる。 好 ましくは、個性は約120~1900で圧力は125~125 puig である。

物がのように窓切の収定も適当な触線の存在 下で行かわれる。 我(2)と(3)の何方の反応に適し た動機ははAI**、 Zn**、 Ti**、 Nn**、 ジアル キルスズ (**)。 Zn** の塩又はアルコキシド (例えばテトラーフェノキシテタネート) 及びその 能通行な物質がある。 本意明で用いる好きしい 動変は、ジアルキルスス化自物及びチタン酸エス デルであり、耐を好きしい触解は反応物 (例えば シアルキルカーボネート及びフェノール) に何か るスス塩菜はチタン酸エステルをら任意のものが 適常目的に合う。

好ましい具体的の記載

本発明に使い、共信によりフェノールとジアルキルカーボネートからシアリールカーボネートが形成されるが、第一級階では文(3)によつてアルキルアリールカーボネートが製造され、次いで利納製の適当を機能と熱の存在下でさらにフェノールと反応させることにより、生成アルキルアリールカーボネートを駆みのジアリールカーボネートを取みのジアリールカーボネートを取みのジアリールカーボネートを取みのジアリールカーボネートを取みのジアリールカーボネートを取みのジアリールカーボネートを取みのジアリールカーボネートを取みのジアリールカーボネートを取みのジアリールカーボネートを取みのジアリールカーボネートを取みのジアリールカーボネートを取るのが発きを表が変更がいる。

アルカノール、一酸化炭素及び酸素からのジ アルキルカーボネート、特にジメチルカーボネートの製造は、多くの場で記載されている。 例え はジアルキルカーボネート、特にジメチルカーボ ネートを製造する好ましい方法は前述の低額中の 米国等許出級(RD・/2088)に示されている。 ジアルキルカーボネートのその他の製造方法は修

したチタン参デトラフェニル及びジオクチルスズ オキシド混合物であり。後者はバミノのモル比が 好ましい。 一般に式(2)と(3)の両反応で用いる総 継の行針量は重要条準でフェノール及びジアルキ ルカーボネートの結構に対しのク/まへよるである。 式(3)で用いる触媒は式(3)の反応を進める前に終ま しないのが好ましく。これは本発明者の方法にと つて明らかな利点となつている。

式(2)と初れおける反応物の比は理器量である のが好ましい。 環路製の土立5多 程度の変化は 許容できる。

本(2)の変形を行をう数、簡明に生成するメクノールを検出するためにモレキュラーシーブが必要とされる。 使用量はコアルキルカーボネート
とフェノールとの反応の結果政務されるべきアルカノールイグラム器たりモレキュラーシーブをへ
20 グラム器度であり、好きしくはターノのグラムである。 用いるのに好きしいシーブは結送の
反形に対してはなる及びよるのレーブである。

反応性、限分法あるいは連続法のどわらで行

なつてもよいが、変換率及びメタノール締まの点からみで逸動性が好きしい。 どのような場合でも、加熱及び窒素のような不無性気体の疲れでも レキュラーシーフからアルカノールを踏去した後 は、そのめさらにシーフを使用できる。

以下に水寸実施例はどの点においても本発明 の減損を収定するものではない。 実施物中の部 は毎に指示がなければ、すべて重量によるもので ある。

英藤树 乙

は本のステンレス機のチューフを、ノ本の
イ/イル インチの管で複雑して反応装置を組み立
てる。 ステンレス機チューブはスフィート長さ
で、外様は 3/8インチ、内底は約 //ダインチ
であり、加熱テーブで巻いてある。 次ピチュー
フを32年齢のリンデ (Linde) かんモレキュラー
シーフで満たす。 ま000 psig に耐えられる性
関ポンプ及びカラムの圧力を緩縮するための背圧
顕微器を反応装置につなぐ。 シメテルカー求ネ
ートラの転とフェノールタを継との混合物を、反

一枚キートからジフェニルカーボネートへの実験 水がば立ちとなる。

76 16 W 3

リンデスペモレキュラーシーフを用いて異趣例/に シデダネモレキュラーシーブを用いて異趣例/に 相当する反射が行なわれ間機の結果が得られた。 実施的 ダ

リンデスポモレキュラーシープの代わりにリ ンデフテ×モレキュラーシープを用いて実施例/ は相当する反応を行なう。 メテルフェニルカー ボネートがいくらか得られるが、多量のアニソー ルが生成し、との発明の目的を無効にした。

果粉餅 5

実施例/に報路する反応が行変われるが、リンデュ A モレキュラーシープの状わりにリンデタ A モレキュラーシープを用いる。 フェエルメチルカーボネートへの変換は非常にはい。

X 88 88 8

** 本発明に従つて、適器な触線と特定のモレギーよう・シープの両方を用いる必要を説明するため、

記物の重量に対して / 074 変数多の ジオウチルス スオキシ ドと 0 3 5 変数 8 の テ タン酸テトライン プロピルの存在下で、 / 0 1 0 / 50 / 50 の 数度及び 300 ps is の 圧力に維持されたモレキュラーシーブの 響へ送る。 フェニルメチルカーボネートが、 ジメチルカーボネートに対し約 20 8 の 変数率 でメタノールと共に激造された。 メタノールはモレキュラーシーブに 後着され、 モレキュラーシープ はたに 350℃ で 3時間 緩素を焼すことによつて将生された。 メタノールは固収でき、モレキュラーシープは 長使用された。

実務例 2

モレキュラーシーブなしで、ジオクテルスズ オキシド及びチタン総テトラインプロピル般勝と 共にフェニルメテルカーボネート、未反応フェノ ール及びジメテルカーボネートを含む異雑例/からの混合物を100℃に加熱してジメテルカーボネ ートを除去する。 /85~195℃で2時間加熱 すると、式(3)に示されるようなメチルフェニルカ

日然の圧力の下で1800において連続法でなく参 的数数において一連の操作を行をう。 用いる機 機 はフェノールなびジメチルカーボネートの高量 の約 005 % の ジオクチルスズオギシドである、 モレキュラーシーブは反応物ス保当たり約7倍の リンデオ人であり、得られる結果はなの通りである。

整線	モレキュラーシーブ	- 変数パーセント
\$3	梅	0
有	\$88	1294
卷	有	65

支援例 ク

実施例/ビ記載したような装護を用い、ステンレス網チューブに、200℃の需素気能によって 新性化したリンデュ A モレキュラーシーブを合計 3/8 限つめる。 フェノール/38 説、ジメチル カーボネート/80 記及びジオクチルスズオキシド /部を80 ℃にあたためて触接等額とし、次に /50 psig 圧/80℃に維持されたカラムにの8×8 /分の速度で送る。 洗出額/32 部を築め、方ス

HM858-185536 (6)

クロマトクラフィーで分析すると、フェノールからフェニルメチルカーボネートへの変換率がディメモかることが果される。 存在するシーフ/00 場当なりメタノールタダ都が吸着された。 そし キュラーシーブがカラムロ魔素気流中で220でに 加熱すると的生し、メタノールを回収できる。 異原例 ざ

フェニルメテルカーボネート/5.2 解、フェ ノールマダ部及びジオクテルスズオキシドノク部 を反応登器においてノ姆組/90~2/00 に加熱 する。 反応報合物からメタノールを開始させる。 銭寄物を分析すると、ジフェニルカーボネートへ の変数率が30%であることがわかつた。

ジメデルカーボネートの代わりビジエチルカ 一本ネートを用いても実施例/に相当する結果が 得られるだろう。 同様に、実施例/に相当する 結果が、複談されていないフェノールの代わりに、 日の開発に示されるような複数されたフェノール を用いても得られるだろう。

本発明の特定の実施例を例示し記載したが、

発明は特許額家の額速によつてのみ級定されると とは当然である。

> 株計的ななままかったという。 代**編人** (1658) 生 選 **8** 二